Über einige Abkömmlinge des Aposafranins.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt

von

Carl Giesen
aus Bislich.

Tag der mündlichen Prüfung: 28. Oktober 1896.

Münster i. W.

Druck der Theissing'schen Buchhandlung.

1896.

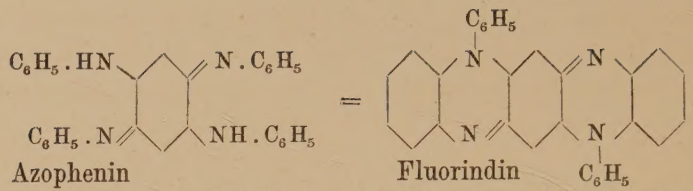
Theoretischer Teil.

Das Aposafranin gehört zur Klasse der Safranine. Es stellt einen Farbstoff dar und ist nach O. Fischer und Hepp (Ber. 29. 1896 Nr. 3) mit den Mauveinen, Indazinen, Rosindulinen, Naphtylrot und Magdalarotfarbstoffen als Parachinonfarbstoff zu betrachten. Den Salzen der Safraninen liefs man früher die Ammoniumformel mit fünfwertigem Stickstoff zukommen, jedoch wiesen schon O. Fischer und Hepp (Ber. 28, 2285) darauf hin, dafs das Aposafranin entweder als Parachinonderivat des Phenazinringes oder als tautomerer Körper, welcher bald wie Ortho, bald wie Parachinonderivat reagiert, aufgefafst werden könne.

Die Safranine zeichnen sich dadurch aus, dafs sie mit conc. Säuren grüne Färbung geben, die beim Verdünnen mit Wasser in blau, weiter in rot übergeht, je nach dem sich Moleküle der angewandten Säuren abspalten. Das Aposafranin wird leicht aus dem Phenosafranin erhalten, indem man letzteres in 96% Alkohol diazotiert, wodurch die NH_2 Gruppe eliminiert wird und an deren Stelle H tritt. Es bildet braune Nädelchen, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind mit roter Farbe.

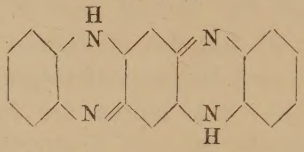
Die von mir dargestellten Abkömmlinge des Aposafranins gehören zu den Fluorindinen und Indulinen und ihre Bildungsweise bestätigt die von O. Fischer und Hepp aufgestellte Fluorindin- und Indulinformel.

Nach ihren Untersuchungen (Ber. 23, 2789) sind die Fluorindine Abkömmlinge des Triphenazins, wie ihre Entstehung aus dem Azophenin durch andauerndes Erhitzen lehrt.



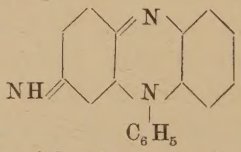
Azophenin Fluorindin

Schon O. N. Witt hatte die Entstehung der Fluorindine durch Einwirkung von Hitze auf Azophenin beobachtet und H. Caro durch Einwirkung von HCl o. Phenylendiamin auf dessen rotes Oxydationsprodukt Fluorindine erhalten. Dieses rote Oxydationsprodukt stellte O. Fischer als Diamidophenazin fest und erklärte so die Entstehung des Homofluorindins.



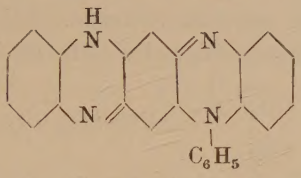
Seitdem nun O. Fischer und Hepp die Constitution des Azophenins aufgeklärt hatten (Anal. chem. Pharm. 256, 257) leiteten sie hieraus die oben erwähnte Fluorindinformel ab. Das Azophenin erkannten sie als Chinonanilidderivat, also zu den Indulinen gehörig. Die Induline sind Chinonimidabkömmlinge und unterscheiden sich von den Lautschen Farbstoffen nur dadurch, dafs sie an Stelle des S die Gruppe $-\overset{|}{\underset{C_6H_5}{N}}-$ haben.

Wenn nun dem Aposafranin die Formel:



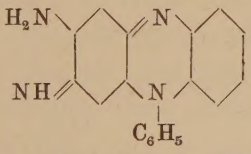
zukommt, so müssen sich hieraus, wie schon O. Fischer und Hepp (Ber. XXIX. Nr. 3, 361) praktisch nachwiesen, durch einfache Anlagerung an die der Imid-Gruppe benachbarte Stelle Induline, durch Ringschliefsung aber Fluorindine herstellen lassen. In einfacher Weise erhielten sie aus o. Phenylendiamin mit Aposafranin durch Erhitzen in Alkohol Phenylfluorindin,

welche Reaktion nach der oben angeführten Fluorindin-Formel leicht ihre Erklärung findet, indem sich durch NH_3 Abspaltung das Phenylendiamin anlagert zu Phenylfluorindin.

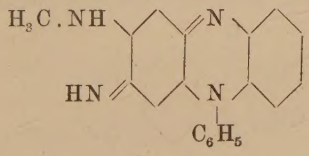


Auch mir ist es gelungen, in analoger Weise Fluorindine und dort wo keine Ringschliefsung erfolgen konnte, Induline zu erhalten. Es wurde der Reihe nach studiert die Einwirkung von NH_3, NH_2CH_3, $NH_2CH_2CH_2NH_2$, o. Toluidin, Benzylamin, α. Naphtylamin, Naphtylendiamin, Paraanisidin und o. Amidophenol auf Aposafranin. Sodann wurde noch die Einwirkung von p. Toluidin auf Aposafranon studiert. Das Aposafranon unterscheidet sich vom Aposafranin nur dadurch, dafs es an Stelle des NH O enthält.

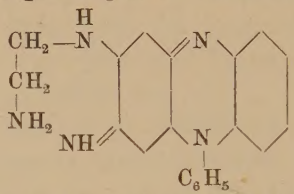
Bei der Einwirkung von Ammoniak auf Aposafranin sollte man erwarten, dafs NH_2 an die der Imidgruppe benachbarte Stelle tritt, und so eine Verbindung entstände, welche als das einfachste Indulin anzusehen wäre, dem die Formel



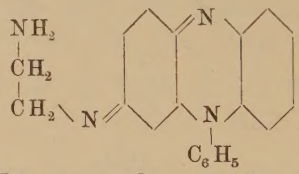
zu geben wäre. Durch dreistündiges Erhitzen auf 100° im Einschlufsrohr mit alkoholischem Ammoniak versuchte ich den Körper darzustellen. Es gelang mir jedoch nicht merkliche Quantitäten zu erhalten. Dahingegen war es mit dem einfachsten substituierten Ammoniak möglich, eine dem einfachsten Induline sehr nahe kommende Verbindung folgender Formel



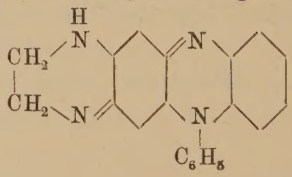
durch dreistündiges Erhitzen von alkoholischer Methylamin-Lösung mit Aposafranin auf 100° darzustellen. Bei der Einwirkung von Aethylendiamin verlief die Reaktion nicht so, wie man von vorneherein annehmen könnte. Zu erwarten war, dafs sich zunächt ein Körper folgender Constitution bilden würde



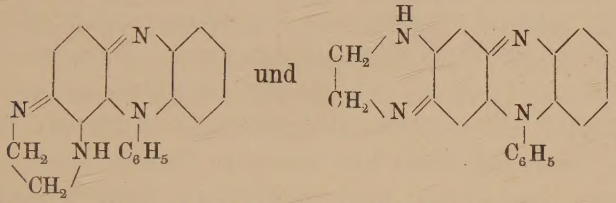
und dafs dieser Körper bei weiterem Erhitzen auf höhere Temperatur Ringschliefsung unter Abspaltung von NH_3 erlauben würde, indem alsdann ein Fluorindin entstände. Der Verlauf der Reaktion liefs sich allerdings in zwei Phasen teilen, indem zwei Körper isoliert wurden. Der erstere wurde erhalten durch vierstündiges Kochen der alkoholischen Lösung am Rückflufskühler. Er stellt braune in Alkohol leicht lösliche Kryställchen dar. Die Analyse lehrte, dafs bei dieser Reaktion schon N entwichen war und dem Körper wohl folgende Formel zuzuschreiben ist.



Der zweite Körper wurde sowohl aus diesem als auch durch Erhitzen der ursprünglichen Lösung auf 160° erhalten, bildet grüne in Alkohol fast unlösliche Nädelchen und unterscheidet sich vor allen Dingen durch seine starke Fluoreszenz der Lösungen von dem ersten Körper. Er gehört nämlich zu den Fluorindinen, deren Charakteristikum die erwähnte Fluoreszenz ist. Die Analyse bestätigt die angenommene Formel:

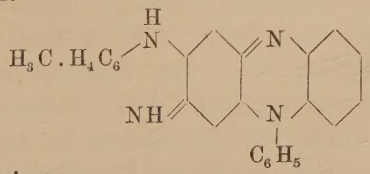


Der erstere Körper würde sich von letzterem also nur durch das Plus von einem Wasserstoffatome unterscheiden, was bei dem hohen Molekulargewichte und der Schwerverbrennlichkeit derselben durch die Analyse nicht zu entscheiden ist. Es könnte daher auch die Möglichkeit vorliegen, dafs der erstere Körper mit letzterem isomer wäre, und zwar würden dann folgende Formeln anzunehmen sein



Es wäre also bei beiden Ringbildung eingetreten und diese Ringe könnten bei höherer Temperatur Umlagerung erleiden. Dieser Annahme widerspricht jedoch die Thatsache, dafs der zuerst isolierte Körper keine fluoreszierenden Eigenschaften besitzt und sich auch durch seine Leichtlöslichkeit in Alkohol von den Fluorindinen unterscheidet. Wäre aber Ringbildung eingetreten, so würde sich kein Grund finden lassen, warum er sich nicht wie der zweite Körper ganz den Fluorindinen anschliefsen sollte. Es bleibt also wohl nur noch, die oben angeführte Formel als die richtige anzunehmen. Es wurde auch aus dem Fluorindin das Acetylsalz dargestellt, welches sich jedoch in Ermangelung eines geeigneten Lösungsmittels nicht umkrystallisieren liefs.

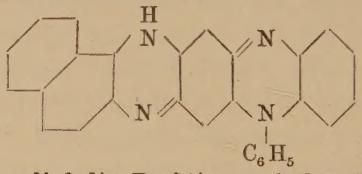
Durch Einwirkung von o. Toluidin auf Aposafranin in alkoholischer Lösung wurde ein brauner Körper erhalten. Weder dessen Salz noch dessen Base konnte durch Umkrystallisieren gereinigt werden. Es wird demselben jedoch wohl mit Sicherheit die Formel:



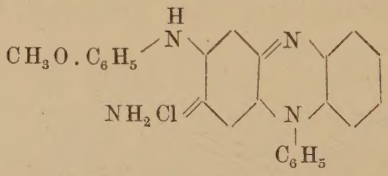
zuzuschreiben sein.

Bei Benzylamin und α. Naphtylamin hatte die Reaktion nicht den gewünschten Verlauf genommen. Das Aposafranin war zwar in Reaktion getreten, doch hatte eine vollständige Verharzung stattgefunden.

Dagegen lieferte Naphtylendiamin mit Aposafranin einen braunen Körper, dessen HCl Salz Alkohol eine rote Farbe mit stark blutroter Fluoreszenz erteilte, und der also zu den Fluorindinen gehörte. Die Base war in Benzol so leicht löslich, dafs sie daraus nicht umkrystallisiert werden konnte. Andere Lösungsmittel erwiesen sich als vollkommen ungeeignet, indem sie dieselbe nur spurenweise aufnahmen. Auch das Salz war durch Umkrystallisieren aus demselben Grunde nicht rein zu erhalten. Dem Körper mufs jedoch wegen seiner grofsen Ähnlichkeit mit den Fluorindinen folgende Formel zukommen:



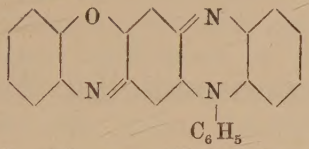
Sehr glatt verlief die Reaktion zwischen Paraanisidin und Aposafranin, da sie schon nach 1,5 Stunden als beendet anzusehen war. Das HCl Salz liefs sich aus Alkohol leicht umkrystallisieren und die Analyse bestätigte die Annahme, dafs dem Körper die Formel



zu geben sei. Auch die Base liefs sich darstellen und reinigen. Die Stickstoffanalyse derselben bestätigte obige Formel.

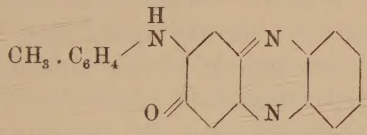
Bei der Einwirkung von o. Amidophenol auf Aposafranin war wieder die Möglichkeit zu einer Ringschliefsung und somit zur Fluorindinbildung gegeben. Das entstandene HCl Salz zeigte dann auch starke rote Fluoreszenz in Alkohol. Die mit NH_3 abgeschiedene Base wurde aus Benzoësäureaethylester um-

krystallisiert, und die Analyse zeigte, dafs der Körper folgende Constitution haben mufste.



Das HCl Salz liefs sich aus Alkohol krystallinisch erhalten.

Zum Schlusse zeigte sich, dafs auch die Reaktion zwischen Parotoluidin und Aposafranon in analoger Weise verlief, wie auch schon O. Fischer und Hepp (Ber. 28, 2284) mit anderen Körpern nachgewiesen hatten. Das Paratoluidin lagerte sich mit der Amido-Gruppe an die dem O benachbarte Stelle und es entstand folgende Verbindung:



Aus Benzol-Alkohol liefs sich dieser Körper leicht umkrystallisieren und das Resultat der Analyse stimmte mit obiger Formel überein.

Obige Versuche lehren also, dafs überall dort, wo die Möglichkeit gegeben ist, Fluorindine zu bilden durch Ringschliefsung, dieselben auch entstanden sind, während dort, wo kein Ring entstehen konnte Indulinbildung eintrat. Bei Zugrundelegung der Fischerschen Fluorindin und Indulinformel sind obige Reaktionen leicht erklärlich und so kann denn meine Arbeit als eine weitere Stütze obiger Formeln gelten.

Experimenteller Teil.

Darstellung des Ausgangsmaterials: 20 gr HCl Phenosafranin werden in 500 gr 96% Alkohol und 10 gr conc. HCl heifs gelöst, filtriert und abgekühlt, dazu eine wässerige Lösung von 1,5 Mol. $NaNO_2$ gegossen und über Nacht stehen gelassen. Dann wird der Alkohol abdestilliert, der Rückstand mit heifsem Wasser ausgekocht und das Filtrat mit heifser Kochsalzlösung ausgefällt. Beim Erkalten scheidet sich das Aposafranin in braunen Nädelchen aus. Da das Aposafranin mit Säuren, besonders HCl, in conzentrierter Lösung Grünfärbung giebt, die beim Verdünnen mit Wasser in blau, weiter in rot übergeht, so hat man an dieser Reaktion ein bequemes Mittel an der Hand, den Grad der Einwirkung desselben auf andere Körper zu verfolgen.

Einwirkung von Ammoniak auf Aposafranin:

3 gr HCl Aposafranin,
3 gr Ammoniumchlorid,
20 gr 90% alkohol. Ammoniak

wurden im Einschlufsrohr drei Stunden im Wasserbadschiefsofen erhitzt. Nach dieser Zeit war keine merkliche Veränderung vor sich gegangen.

Einwirkung von Monomethylamin auf Aposafranin:

3 gr HCl Aposafranin,
10 cbcm 33% Monomethylaminlösung in H_2O,
4 gr HCl Monomethylamin,
20 cbcm Alkohol absolut

wurden im Einschlufsrohr drei Stunden auf 100° erhitzt. Nach

dieser Zeit war die fuchsinrote Farbe der Lösung in eine braunrote übergegangen. Zur Abscheidung der Base wurde die Lösung heifs mit NaOH Lösung versetzt und mit Wasser verdünnt. Die Base schied sich krystallinisch ab. Die im Wasserbade scharf getrockneten Krystalle wurden aus Thiophen freiem Benzol umkrystallisiert. Es sind braune Kryställchen, die mit CH_3 COOH ihre Farbe nicht ändern, mit conc. H_2SO_4 violette Lösung geben, die beim Verdünnen in rot, dann weiter in gelbrot übergeht.

Einwirkung von Aethylendiamin auf Aposafranin:

5 gr HCl Aposafranin,
5 gr Aethylendiamin,
5 gr HCl Aethylendiamin

wurden in 100 gr Alkohol gelöst und am Rückflufskühler 4 Stunden im Sieden erhalten. Nach dieser Zeit blieb die Grünfärbung des Aposafranins mit conc. Salzsäure aus und die anfangs fuchsinrote Lösung hatte eine braunrote Farbe angenommen. Die filtrierte und eingedampfte Lösung wurde über Nacht stehen gelassen. Am folgenden Morgen hatte sich das überschüssige HCl Aethylendiamin, weil in kaltem Alkohol fast unlöslich, in grofsen Krystallen abgeschieden. Durch Einengen der Lösung war das HCl Salz des neu entstandenen Körpers krystallinisch nicht zu erhalten, weswegen aus dieser Lösung die Base durch NaOH und Verdünnen mit kaltem Wasser abgeschieden wurde. Die amorph. ausfallende Base nahm beim Stehen nach einigen Stunden krystallinische Beschaffenheit an. Die Krystalle zeigten sich beim Abfiltrieren als stahlglänzende Nädelchen. Zur Reinigung wurde mit Wasser gehörig gewaschen und zum Umkrystallisieren in Alkohol gelöst. Der Körper löst sich leicht in Alkohol, der ihn beim Eindampfen als braunrote Kryställchen wieder abgiebt. Die Ausbeute ist als eine ziemlich gute zu bezeichnen. Der Körper löst sich in conc. H_2SO_4 mit violetter Farbe, in conc. HCl mit blauer Farbe. Mit CH_3COOH ändert sich die Farbe nicht.

Schmelzpunkt liegt über 275°.

Analyse: berechnet für $C_{20}N_4H_{18}$

N	gefunden	17,99%	berechnet	17,84
C	„	76,61%	„	76,43
H	„	5,54%	„	5,73.

Durch dreistündiges Erhitzen dieses Körpers in Alkohol bei 160° wurde aus ihm ein fluoreszierender Körper erhalten, der wie alle Fluorindine in Alkohol fast unlöslich war. Dieser Körper bildet sich sehr leicht aus ersteren, da schon die mit Wasser verdünnte alkoholische Lösung beim Kochen nach kurzer Zeit den fluoreszierenden Körper abscheidet. Aus diesem Grunde darf auch das Ausfällen des zuerst entstehenden Körpers mit NaOH nicht aus heifser Lösung erfolgen. Der neugebildete Körper fluoresziert in Alkohol und Benzol gelblich grün. Besonders stark ist die Fluoreszenz in Benzol und Toluol bemerkbar. In conc. H_2SO_4 löst sich der Körper nicht mehr mit violetter, sondern mit dunkelblauer Farbe. Beim Verdünnen geht die Farbe in violett über. CH_3COOH giebt violettrote Lösung. Zum Umkrystallisieren erwies sich Nitrobenzol als das geeignetste Mittel. Der Körper krystallisiert in grünen Nädelchen, die beim Reiben stark elektrisch werden.

Schmelzpunkt über 275°.

Analyse: berechnet für $C_{20}N_4H_{16}$

N	gefunden	17,72%	berechnet	17,95
	„	76,62%	„	76,92
	„	5,02%	„	5,12.

Um aus diesem Fluorindin die Acetylverbindung herzustellen wurden 2 gr mit 20 gr Essigsäureanhydrid eine Viertelstunde gekocht. Die dunkelblaue Farbe war nach dieser Zeit heller geworden. Die mit Wasser verdünnte, dann mit Ammoniak annähernd neutralisierte Lösung schied die Acetylverbindung braun ab. Wegen der Schwerlöslichkeit in allen Lösungsmitteln konnte sie nicht umkrystallisiert werden.

Einwirkung von Orthotoluidin auf Aposafranin:

5 gr O. Toluidin,
5 gr HCl Toluidin,
5 gr HCl Aposafranin

wurden in 100 gr Alkohol gelöst und auf dem Wasserbade 6 Stunden im Sieden erhalten. Die fuchsinrote Farbe der Lösung war in dunkelrot übergegangen und eine Probe mit conc. HCl lieferte nur noch schwache Grünfärbung. Die heifs filtrierte Lösung wurde über Nacht stehen gelassen. Krystallabscheidung hatte jedoch bis zum folgenden Morgen nicht stattgefunden. Auch blieb ein weiteres Einengen der Lösung erfolglos. Ätherzusatz führte ebenfalls zu keinem Resultate. Auch beim Verdünnen mit Wasser konnten keine Krystalle abgeschieden werden. Es wurde daher zur Darstellung der Base geschritten und die Lösung zu dem Zwecke mit NaOH gekocht und mit heifsem Wasser verdünnt. Die abgeschiedene scharf getrocknete Base wurde mit Benzol ausgekocht. In Benzol ist sie sehr leicht löslich und kann aus demselben durch Einengen krystallinisch nicht abgeschieden werden. Ein Zusatz von Ligroïn schied dieselbe unrein wieder aus. Andere Lösungsmittel erwiesen sich zur Krystallisation als ungeeignet, da sie die Substanz zum Teil zu leicht lösten, zum Teil sie garnicht aufnahmen.

In conc. HCl und H_2SO_4 löst sie sich mit schön blauvioletter Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser in rotviolett übergeht. Mit CH_3COOH tritt keine Veränderung ein.

Einwirkung von Benzylamin auf Aposafranin:

5 gr Benzylamin,
5 gr HCl Benzylamin,
5 gr HCl Aposafranin

wurden in 100 gr Alkohol gelöst und auf dem Wasserbade 16 Stunden am Rückflufskühler im Sieden erhalten. Nach dieser Zeit blieb die Reaktion auf Aposafranin mit conc. HCl aus. Beim Erkalten erfolgte keine Abscheidung von Krystallen. Auch ein weiteres Eindampfen erwies sich als zwecklos. Es

wurde nun zur Trockne verdampft und der schwarzbraune Rückstand zur Entfernung des HCl Benzylamins und Aposafranins mit Wasser ausgekocht. Der noch bleibende Rückstand war ein in der Wärme knetbares, in der Kälte spröde und pulverisierbares Harz. Es war also Verharzung eingetreten.

Einwirkung von α Naphtylamin auf Aposafranin:

5 gr α Naphtylamin,
5 gr HCl Naphtylamin,
5 gr HCl Aposafranin

wurden in 100 gr Alkohol gelöst und die Lösung 10 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflufskühler gekocht. Mit conc. HCl liefs sich kein Aposafranin mehr nachweisen und so konnte die Reaktion als beendet angesehen werden. Durch Abkühlen der filtrierten Lösung waren keine Krystalle zu erhalten. Ebenso erfolglos blieb ein weiteres Eindampfen. Die Lösung wurde nun wie beim Benzylamin zur Trockne verdampft und zur Trennung von α Naphtylamin und unverändertem Aposafranin mit Wasser ausgekocht. Der schwarzbraune Rückstand erwies sich wie beim Benzylamin als ein in der Wärme knetbares in der Kälte sprödes Harz. Auch hier war also die Reaktion nicht in dem erwünschten Sinne verlaufen.

Einwirkung von Naphtylendiamin auf Aposafranin:

a) Darstellung des Naphtylendiamins:

Eine Diazobenzolchloridlösung, bereitet aus 23 gr Anilin, 61 gr 40% HCl, 61 gr H_2O und 18 gr $NaNO_2$ gelöst in wenig Wasser, wurden allmählich in die lauwarme Lösung von 36 gr β Naphtylamin in 250cc 90% Alkohol gegossen, darauf 11 gr krystallinisches Natriumacetat zugefügt. Es entsteht β Naphtalin p. Azobenzolchlorid. Hiervon wurden je 10 gr in 300 gr kochender Essigsäure (1 : 5) gelöst und Zinkstaub zugesetzt, bis die Lösung hellgelb geworden. Die kochende Lösung wurde in verdünnte Schwefelsäure filtriert und das ausgeschiedene

Sulfat durch Kochen in Sodalösung zerlegt. Aus der heifs filtrierten Lösung schied sich das Naphtylendiamin in silberglänzenden Blättchen ab.

b) 5 gr HCl Aposafranin,
5 gr HCl Naphtylendiamin,
5 gr Naphtylendiamin

wurden am Rückflufskühler 10 Stunden in 100 gr Alkohol gekocht. Nach längerem Stehen hatte sich aus der erkalteten Lösung ein Teil des neugebildeten Körpers als dunkelbraunes HCl Salz abgeschieden. In Alkohol ist es schwer löslich, erteilt demselben jedoch eine rote Farbe mit blutroter Fluoreszenz. Beim Ansäuern mit HCl geht die rote Farbe in blau über, während die Fluoreszenz grünlich blau wird. Wegen seiner Schwerlöslichkeit liefs sich das Salz nicht umkrystallisieren, weshalb zur Abscheidung der Base geschritten wurde. Es wurde zu dem Zwecke mit alkoholischem Kali und Benzol gekocht. Die abfiltrierte Lösung enthielt die Base, die jedoch durch Einengen derselben nicht krystallinisch abgeschieden werden konnte. Andere Lösungsmittel erwiesen sich zum Umkrystallisieren als ebenso ungeeignet, da sie den Körper nur spurenweise aufnehmen.

In conc. HCl und H_2SO_4 löst er sich mit violetter Farbe. Beim Verdünnen mit Alkohol wird die Farbe blaugrünlich und es tritt schwache blaue Fluoreszenz auf. CH_3COOH löst die Base mit blauer Farbe.

Einwirkung von Paraanisidin auf Aposafranin:

5 gr HCl Aposafranin,
5 gr HCl Paraanisidin,
5 gr Paraanisidin

wurden in 100 gr Alkohol 1,5 Stunden am Rückflufskühler im Sieden erhalten. Die rote Farbe ging allmählich in dunkelbraunrot über und die Reaktion auf Aposafranin blieb aus. Die Lösung wurde eingeengt und schied nach einiger Zeit gelbgrüne nadelförmige Kryställchen ab. Aus Alkohol liefs sich dieses HCl Salz leicht durch Umkrystallisieren reinigen. Die Aus-

beute ist ziemlich gut. Der Körper löst sich in conc. H_2SO_4 mit violetter Farbe, die beim Verdünnen in rot übergeht, conc. HCl löst ebenfalls violett. CH_3COOH giebt braunrote Färbung.

Der Schmelzpunkt liegt über 275°.

Analyse: berechnet für $C_{25}N_4O_1Cl_1H_{21}$

H	gefunden	5,26	berechnet	4,90
C	„	69,60	„	70,01
N	„	12,98	„	13,06
Cl	„	7,98	„	8,25.

Aus dem Salze wurde auch die Base erhalten und zwar wurde sie aus der alkoholischen Lösung des Salzes durch Kochen mit NaOH und Verdünnen mit Wasser abgeschieden. Die abfiltrierte Base wurde aus Alkohol, in welchem sie sehr schwer löslich ist und nur durch langes Kochen gelöst wurde, umkrystallisiert. Es sind grüne Kryställchen, die beim Reiben stark elektrisch werden. Mit conc. H_2SO_4, HCl und CH_3COOH liefert die Base dieselben Farben-Reaktionen, wie das Salz. Die Stickstoffanalyse zeigte die Übereinstimmung mit oben angenommener Formel ohne HCl. Analyse:

N gefunden 14,24
N berechnet 14,28.

Einwirkung von Orthoamidophenol auf Aposafranin:

5 gr HCl Aposafranin,
5 gr HCl o. Amidophenol,
5 gr o. Amidophenol

wurden in 100 gr Alkohol gelöst und 12 Stunden am Rückflufskühler gekocht. Die fuchsinrote Farbe war nach dieser Zeit in dunkelblau übergegangen und mit conc. HCl entstand keine Grünfärbung mehr. Die Reaktion wurde daher als beendet angesehen. Um nun das unveränderte Amidophenol und Aposafranin zu entfernen wurde zur Abscheidung der Base geschritten und zu dem Zwecke die kochende Lösung mit alkoholischem Ammoniak versetzt. Die mit brauner Farbe abgeschiedene Base wurde abfiltriert und erst mit alkoholischem Ammoniak, um

das Amidophenol zu lösen, darauf mit Wasser, um das Aposafranin zu entfernen, gründlich ausgewaschen. Nach dem Trocknen wurde sie aus Benzoësäureaethylester, in dem sie mit fuchsinroter Farbe löslich ist, umkrystallisiert. Sie bildet braunrote Kryställchen, die sich sehr schwer in Alkohol mit kirschroter, in Benzol und Toluol mit gelbroter Farbe lösen. Diese Lösungen fluoreszieren stark mit blutroter Farbe. Bei Benzol und Toluol ist die Fluoreszenz stärker als bei Alkohol. Chloroform nimmt die Substanz leicht auf und zwar mit roter Farbe und blutroter Fluoreszenz. Die blaue Lösung des in Alkohol leicht löslichen HCl Salzes fluoresziert rot. Beim Verdünnen und Zusatz von H_2SO_4 fluoresziert sie blau, während die Lösung violett ist.

Das Salz sowohl wie die Base geben mit conc. H_2SO_4 tiefblaue Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser ihre Farbe nicht ändert. Mit HCl und CH_3COOH entstehen ebenfalls blaue Lösungen.

Schmelzpunkt über 275°.

Analyse der Base: berechnet für $C_{24}N_3O_1H_{15}$

N	gefunden	11,65	berechnet	11,64
C	„	79,20	„	79,77
H	„	4,38	„	4,15.

Einwirkung von Paratoluidin auf Aposafranon:

3 gr Aposafranon,
3 gr HCl Paratoluidin,
7 gr Paratoluidin

wurden in einer Porzellanschale 1,5 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, darauf mit Wasser ausgekocht und Essigsäure zugesetzt. Der neu entstandene Körper schied sich so krystallinisch ab. Die gut getrockneten Krystalle wurden aus Benzol-Alkohol (gleiche Teile) umkrystallisiert. Die kleinen Kryställchen besitzen einen stahlblauen Glanz, sind schwerlöslich in Alkohol, leichter in Benzol, sehr schwer in Ligroïn. Die Lösungen sind braungelb. CH_3COOH verändert die Farbe wenig, Mineralsäuren lösen rotviolett, conc. H_2SO_4 löst

schmutzig grün. Die Lösung wird beim Verdünnen mit Wasser rotviolett. Aus dieser Lösung scheidet sich beim Stehen ein in Wasser schwerlösliches bronzeglänzendes Sulfat ab, welches sich bei längerem Stehen in messingglänzende, sternförmig gruppierte Nadeln verwandelt. In Alkohol ist dieses Sulfat löslich.

Schmelzpunkt 258—259°.

Analyse: berechnet für $C_{25}N_3O_1H_{19}$

N	gefunden	11,17%	berechnet	11,14%
H	„	5,15%	„	5,05%
C	„	79,58%	„	79,57%.

Zum Schlusse sei noch darauf hingewiesen, dafs sämtliche Verbrennungen, auch die N Analysen, mit Bleichromat vorgenommen wurden. Die Körper sind nämlich sehr schwer verbrennlich, weswegen auch bei den Kohlenwasserstoff-Analysen gegen Ende die Verbrennung durch langes Überleiten von Sauerstoff und sehr starkes Glühen des Rohres unterstützt wurde.

Vorliegende Arbeit habe ich unter Leitung des Herrn Professors Dr. O. Fischer in Erlangen ausgeführt.

Diesem meinem Lehrer auch an dieser Stelle meinen herzlichen Dank auszusprechen für die liebenswürdige Anleitung und Unterstützung bei meiner Arbeit, gereicht mir zur angenehmen Pflicht.

Lebenslauf des Verfassers.

Ich, Carl Giesen, katholisch, wurde geboren am 9. März 1870 zu Bislich im Regierungsbezirk Düsseldorf. Mein verstorbener Vater Wilhelm Giesen, katholisch, war Gutsbesitzer und verehelicht mit meiner Mutter Helene Verhoeven. Im 5. Jahre kam ich in Bislich in die Elementarschule und blieb dort bis zum 10. Jahre, Ostern 1880. Darauf kam ich in die Sexta der „Höheren Knabenschule“ zu Rees und absolvierte dort Sexta, Quinta und Quarta, kam dann in die Untertertia des Knickenberg'schen Institutes zu Telgte, woselbst ich Ostern 1886 die Befähigung zum Einj.-Freiw. Dienste erhielt. Ich widmete mich nun dem Apothekerfache und bestand Juni 1889 in Düsseldorf die Gehülfenprüfung. Nach der dreijährigen Gehülfenzeit bezog ich Herbst 1892 als stud. pharm. die Universität Gießen, bestand nach dreisemestrigen Studium das Apothekerexamen und blieb noch das folgende Semester bis Herbst 1894 als stud. chem. daselbst. Jetzt kam ich als einj.-freiw. Militärapotheker nach Münster i. W., wurde dort als stud. chem. an der Akademie aufgenommen und benutzte die mir reichlich gebotene freie Zeit zur weiteren Ausbildung. Nach beendigter Militärzeit kam ich Herbst 1895 als stud. chem. nach Erlangen, wo ich am 28. Oktober 1896 promovierte.